

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-523441

(P2003-523441A)

(43) 公表日 平成15年8月5日(2003.8.5)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

ページ(参考)

C 0 9 C 3/10

C 0 9 C 3/10

4 J 0 3 7

C 0 9 D 17/00

C 0 9 D 17/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2001-560300(P2001-560300)
(86) (22) 出願日 平成13年2月15日(2001.2.15)
(85) 翻訳文提出日 平成14年8月7日(2002.8.7)
(86) 国際出願番号 PCT/EP01/01670
(87) 国際公開番号 WO01/060926
(87) 国際公開日 平成13年8月23日(2001.8.23)
(31) 優先権主張番号 100 06 538.4
(32) 優先日 平成12年2月15日(2000.2.15)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

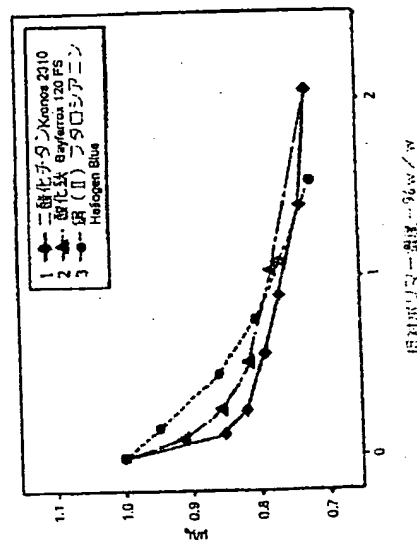
(71) 出願人 フォルシュングジンスティトゥート フェー
ール ビヒメンテ ウント ラッケ エ
ー、ファウ。
ドイツ連邦共和国, 70569 シュトゥット
ガルト, アルマンドリンク 37
(72) 発明者 シャウアー, タデウス
ドイツ連邦共和国, 75382 ノイヘンクシ
ュテット, バルデンザー シュトラーセ
56
(72) 発明者 エンテンマン, マルク
ドイツ連邦共和国, 70734 フェルバッハ,
ヒンターレ シュトラーセ 57
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基材表面をLCSTポリマーで被覆するための方法

(57) 【要約】

本発明の目的は、ラッカーなどの液体媒体中に分散された粒子として粒子が安定化されるように粒子を処理することである。本発明はLCSTポリマーで粒子を被覆する方法に関する。本発明の方法は、a) LCSTを下回る温度でLCSTポリマーを溶剤中に溶解させること、b) 工程a) で得られた溶液を被覆しようとする粒子と混合すること、及び、c) LCSTポリマーが前記粒子の表面に付着し始めるまで、工程b) で得られた混合物の温度を上げることの工程を特徴とする。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の工程、

- a) LCSTを下回る温度でLCSTポリマーを溶剤中に溶解させること、
 - b) 工程a) で得られた溶液を被覆しようとする粒子と混合すること、
 - c) 工程b) で得られた混合物の温度を、前記LCSTポリマーが前記粒子の表面に付着する温度以上の温度に上げること、
- を特徴とする、LCSTポリマーで粒子を被覆するための方法。

【請求項2】 前記粒子はLCSTポリマーによって実質的に完全に包囲される、請求項1記載の方法。

【請求項3】 LCSTポリマーのコーティング又はシースの層厚は20 nm以上であり、好ましくは25 nm以上である、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 付着されたLCSTポリマーは固定化される、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 LCSTポリマーは前記粒子の表面上に実質的に非可逆的な吸着を可能にする官能基を有する、請求項4記載の方法。

【請求項6】 前記官能基は酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、ホスフェート基、メルカプタン基、ケイ素化合物又は疎水性基を含む群から選ばれる、請求項5記載の方法。

【請求項7】 LCSTポリマーは粒子基材にイオン結合又は化学結合を形成することができる官能基を有する、請求項4記載の方法。

【請求項8】 LCSTポリマーは、LCSTポリマーの前記粒子への付着後に、LCSTポリマーを架橋反応で架橋することができる官能基を有する、請求項4記載の方法。

【請求項9】 前記官能基はカルボキシル誘導体、クロロホルメート基、アミノ基、イソシアネート基、オキシラン基及び／又はラジカル架橋可能な基を含む群より選ばれる、請求項7又は8記載の方法。

【請求項10】 前記官能基は溶液のpHを変更することにより架橋反応が開始されうるように選択される、請求項8記載の方法。

【請求項11】 LCSTポリマーは、そのLCSTが操作温度を下回り、

好ましくは室温よりも少なくとも10℃低く、より好ましくは室温よりも少なくとも15℃低いように選択される、請求項1～10のいずれか1項記載の方法。

【請求項12】 使用される粒子は顔料粒子、充填材粒子、平均粒径が100nm未満のナノ粒子、又は、マイクロファイバーを含む繊維である、請求項1～11のいずれか1項記載の方法。

【請求項13】 前記繊維はガラス繊維、カーボンファイバー、テキスタイル繊維、金属繊維又はポリマー繊維を含む群から選ばれる、請求項12記載の方法。

【請求項14】 前記粒子は顆粒、薄板状、針状又は不規則形状である、請求項1～13のいずれか1項記載の方法。

【請求項15】 請求項1～14のいずれか1項記載の方法によりLCSTポリマーで粒子を被覆する、液体媒体中の粒子の分散体を安定化させるための方法。

【請求項16】 以下の工程、

- a) LCSTを下回る温度でLCSTポリマーを溶剤中に溶解させること、
- b) 工程a) で得られた溶液を被覆しようとする非粒子基材の表面と接触させること、
- c) 基材の表面にLCSTポリマーの付着が起こる温度以上に温度を上げること、

を特徴とする、LCSTポリマーで非粒子基材の表面を被覆するための方法。

【請求項17】 LCSTポリマーは非粒子基材の表面に実質的に非可逆的な吸着を可能にする官能基を有する、請求項16記載の方法。

【請求項18】 酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、ホスフェート基、メルカプタン基、ケイ素化合物又は疎水性基を含む群から選ばれる、請求項17記載の方法。

【請求項19】 LCSTポリマーは非粒子基材の表面にイオン結合又は化学結合を形成することができる官能基を有する、請求項16記載の方法。

【請求項20】 LCSTポリマーは、LCSTポリマーの基材表面への付着に次いで、架橋反応でLCSTポリマーを架橋させることができる官能基を有

する、請求項16記載の方法。

【請求項21】 前記官能基はカルボキシル誘導体、クロロホルメート基、アミノ基、イソシアネート基、オキシラン基及び／又はラジカル架橋可能な基を含む群から選ばれる、請求項19又は20記載の方法。

【請求項22】 前記官能基は溶液のpHを変更することにより架橋反応が開始されうるように選択される、請求項20記載の方法。

【請求項23】 LCSTポリマーはそのLCST温度が前記表面処理された非粒子基材の操作温度よりも低いように選択される、請求項16記載の方法。

【請求項24】 前記非粒子基材は紙、レザー、テキスタイル、ガラス片、石、セラミック、金属又はプラスチック材料を含む群より選ばれる、請求項16記載の方法。

【請求項25】 使用される基材は半導体ウェハである、請求項16記載の方法。

【請求項26】 請求項16～23のいずれか1項記載のとおり LCSTポリマーの付着のための工程を特徴とする、半導体ウェハの表面上にマスクを形成させるための方法。

【請求項27】 LCSTポリマーをベースとするコーティングを有する粒子、特に、顔料粒子。

【請求項28】 前記コーティングは固定化されたLCSTポリマーの付着物を含む、請求項27記載の粒子。

【請求項29】 LCSTポリマーを含むコーティングを有する非粒子基材。

【請求項30】 前記コーティングは固定化されたLCSTポリマーを含む、請求項29記載の基材。

【請求項31】 請求項27又は28記載の1種以上の顔料及び液体ビヒクルを含む、バインダーを含有しない顔料ペースト。

【請求項32】 前記液体ビヒクルは水及び／又は有機溶剤を含む、請求項31記載の顔料ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は基材の表面をLCSTポリマーで被覆するための方法に関し、より詳細には、顔料粒子を被覆するための方法及び非常に詳細には粒子及び非粒子基材一般を非可逆的に被覆するための方法に関する。

【0002】

LCSTポリマーは低い温度で溶剤中に可溶性であり、そして温度を上げてLCST（下限臨界溶液温度）に達するときに分離相として溶液から分離するポリマーである。

【0003】

その定義は、Hans-Georg Elias, Huthig and Wepf-Verlag, Zug, 1996, p183 ~184の研究論文"Polymere"に与えられている。

【0004】

顔料は微細分割された粒子材料であり、それはビヒクル又はマトリックスと混合されたときに、色に影響を及ぼし又は決定する。コストの理由から、顔料は最小量で使用される。相互作用力のために、特に、顔料粒子をビヒクルまたはマトリックス中に導入するときに、凝集が起こることがあり、そのため、色をつけるために有効な粒子の数は減少する。このような凝集物は、通常、かなりの困難さをもって又は少なくともゆっくりとした様式でのみ分解される。それでも、許容される時間内に正当化される出費で所望のシェードを達成することを望む場合には、唯一の選択肢は顔料の添加量を上げることである。

【0005】

他方、顔料粒子、特に、無機顔料の粒子は、通常に有機種であるビヒクル又はマトリックスよりも実質的に高い密度であり、そのため、顔料分散体のある時間静置するときに沈降効果が観測される。

【0006】

本発明の目的は、ワニスなどの液体媒体中で分散粒子として安定化されるように粒子を処理することである。

【0007】

本発明において、粒子はLCSTポリマーのコーティングを有し、これは最初にLCSTを下回る温度で溶剤中にLCSTポリマーを溶解させ、その後、得られた溶液と粒子を混合し、そして、LCSTポリマーが粒子表面に付着する温度に、又は、場合によりそれを超える温度にまで、得られた混合物の温度を上げることにより行われる。

【0008】

LCSTポリマーは、粒子自体の色に影響を与えることなく完全に粒子を包囲するのに特に適する。というのは、LCSTポリマーは可視範囲において完全に透明であるからである。

【0009】

驚くべきことに、ワニスなどの液体媒体中での粒子の安定化を達成することだけでなく、驚くべきことには、LCSTポリマーを含むコーティングは微細顔料粒子凝集を抑制するので、顔料の色濃度は完全に保持されることも発見された。

【0010】

本発明の方法により被覆されうる粒子の例として、以下のものを挙げることができる。

顔料：二酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、カーボンブラック及び銅フタロシアニン粒子、

充填材：硫酸バリウム、タルク、シリケート及び重晶石粒子、

ナノ粒子：酸化鉄、二酸化チタン及び二酸化ケイ素粒子、及び、

マイクロファイバー：ガラス、カーボン、テキスタイル及びポリマー繊維。

【0011】

さらに、LCSTポリマーでの粒子の被覆により、ビヒクル又はマトリックスとの粒子の適合性が改良できる、すなわち、粒子の種類に関係なく、粒子が水性媒体又は有機媒体と適合性となることができることが発見された。

【0012】

驚くべきことに、LCSTポリマーでの粒子、特に装飾顔料の薄板状粒子の被覆は押出の間に生じるようなせん断力下における機械損傷に対する追加的な保護を与える。

【0013】

粒子は好ましくは分散体の形態でLCSTポリマーの溶液に添加され、好ましくはLCSTポリマー溶液と同一の溶剤を用いた分散体の形態で添加されるが、分散体の温度は、LCSTよりも低められている。

【0014】

コーティングが（顔料）粒子を完全に包囲するように前記LCSTポリマーの被覆を行うことは特に好ましい。

【0015】

LCSTポリマーコーティングの層の厚さは好ましくは20nm以上であり、より好ましくは25nm以上であり、最も好ましくは50nm以上である。

【0016】

被覆しようとする材料をLCSTポリマー溶液と混合物として最初に加熱し、その後、1回又は複数回、冷却及び再加熱する場合に、特に均一な厚さのコーティングが表面上に得られる。

【0017】

コーティングプロセスは、非常に好ましくは、コーティングの形成に次いで又はその間に、LCSTポリマーを被覆しようとする基材の表面上にLCSTポリマーを固定化させるように行う。

【0018】

幾つかの方法は前記固定化に適し、それらはコーティングの架橋又は基材表面への定着である。この架橋又は定着は化学結合が個々のポリマー鎖の間に形成され（架橋）、及び／又は、基材とLCSTポリマーとの間に形成されるようにポリマー及び／又は基材に適切な変性を行うことにより達成できる。LCSTポリマーを変性するための適切な方法の例はラジカル架橋可能な基又は酸塩化物もしくはクロロホルメート基の導入であり、これがポリマー中のOH基及びNH基と反応することができ（架橋）、又は、基材表面上のOH基及びNH基と反応することができる（定着）からである。

【0019】

LCSTポリマー層の固定化のための別の方法は熱力学的性質によるものであ

り、基材と強く相互作用する基（イオン性、極性又は非極性相互効果による）で LCST ポリマーを変性するか、或いは、ポリマーの LCST をできるかぎり低くすることにある。

【0020】

文献は、いわゆるグラフト化法による、表面にポリマーが結合する反応を開示している。これらのグラフト化による反応は、表面にある基を導入することにより開始されることができる。表面の変性によっては、その後、モノマーが表面上にラジカル的に、カチオンの又はアニオンのに重合される (cf: K.Fujiki, N. Tsubokawa, Y. Sone, Polym. J.22)。

【0021】

しかしながら、ポリマーはラジカル重合によって表面上にグラフト化されてもよい (cf: T.Tsubokawa, A.Naitoh, J.Jpn.Soc. Colour Mater.72(8)(1999)475)

。

【0022】

この方法の欠点は、グラフト化法が官能化された表面を要求することであり、官能化された表面は全ての基材で存在するわけではなく、また、常に形成されうるわけではない。

【0023】

追加的に必要な表面の官能化は、しかしながら、追加のプロセス工程を意味する。

【0024】

さらに、その後に、基材の存在下に、次の多反応を行わねばならず、その反応は温度、溶剤などの非常に特定の反応条件を要求し、しばしば、基材粒子の少なくとも部分的な凝集をもたらす。個々の基材粒子を被覆する代わりに、被覆された凝集物が生じる。

【0025】

本発明の利点は、非常に異なるタイプの表面を種々の厚さのポリマー層で変性することが一般に可能であることである。良好な活性基を有しそしてできるだけ低い LCST を有する LCST ポリマーを適切に選択することにより、ポリマー

は基材表面上に熱力学的に固定化され、そのため、しばしば、追加の架橋又は定着を必要としない。

【0026】

前記の熱力学的な固定化のためにLCSTポリマーを選択するときに、LCST温度が、例えば室温など、被覆された基材の操作温度よりもできるかぎり低くなり、そして前記操作温度とLCSTとの差ができるかぎり大きくなり、すなわち、温度差が10℃以上となり、より好ましくは15℃以上となるように注意がなされる。LCSTはそれ故、好ましくは15℃未満であり、より好ましくは10℃未満である。

【0027】

特に適切な基材は、顔料に加えて、プラスチック材料及びワニスのための充填材であり、かかる充填材は粒子の形態で存在し、そしてできるかぎり微細でかつ均一に最終製品中に分布される必要がある。ここでもまた、本方法は、凝集が起こらず、同時に、さらに前記充填材をプラスチックマトリックスまたはワニス媒体又はビヒクルと適合性となることができるように、充填材どうしを離散させることにより、これらの充填材の特性を改良するのに適する。

【0028】

上記の方法は、また、非粒子基材の表面をLCSTポリマーで被覆するためにも適する。これは、以下のとおりに行われる。

(a) LCSTよりも低い温度で溶剤中にLCSTポリマーを溶解させる。

(b) 工程(a)で生じた溶液を、被覆しようとする非粒子基材の基材表面と接触させる。

(c) 基材表面上へのLCSTポリマーの付着が起こる温度以上に温度を上げる。

【0029】

本発明の別の特に重要な用途は基材としての半導体ウェハにLCSTポリマーを被覆することにある。

【0030】

前記半導体ウェハの表面の特定の領域又は全領域は付着されたLCSTポリマ

ーによって疎水化又は親水化できる。

【0031】

このように、本発明の方法は、所望の様式で表面上に親水性及び／又は疎水性のLCSTポリマーを付着させ、そしてそれを固定化させることにより半導体ウェハの表面上にマスクを形成するのにも適切である。

【0032】

このように、本発明は本発明の方法だけでなく、上記の利点を示すLCSTポリマーのコーティングを有する顔料にも関する。さらに、本発明はLCSTポリマーコーティングを表面上に有する充填材、及び、特に、固定化されたLCSTポリマーの表面コーティングを有する半導体ウェハにも関する。

【0033】

本明細書に提案された様式で被覆された顔料は、キャリア媒体、好ましくは、水又は有機溶剤を含むバインダーを含まない顔料ペーストを製造するために使用でき、それは結合剤を含まないことから、ペイント及びワニスにおいて広く使用できる。このようにして、各種のバインダー系を有するペイント及びワニスのために変性顔料ペーストを在庫をもつ必要はない。さらに、本発明のバインダーを含まない顔料ペーストは受容媒体（ペイント、ワニス、プラスチック材料など）の中に非常に単純に取り込まれることができる。というのは、LCSTコーティングのために、顔料粒子の凝集が避けられ、混合操作にこのことを考慮する必要がないからである（分散は必要ない）。

【0034】

本発明によるLCSTコーティングは、粒子基材上であっても又は非粒子基材上であっても、UV安定剤、発色剤又は発光性成分を含有する下層コーティングのための保護コーティングとして機能することができる。

【0035】

LCSTコーティング自体にこのような機能性成分を含ませるか、又は、LCSTポリマーにかかる成分を化学的に結合させ、その後、基材表面上に付着させることも考えられる。

【0036】

保護機能に加えて、LCSTポリマーでのコーティングは粒子の表面を変性するように機能することもでき、粒子表面上で、表面のさらなる官能化（機能化）が行われてもよい。

【0037】

本発明の範囲内で、特に適切なLCSTポリマーは、例えば、以下のとおりである。

- ポリエチレンオキシド（PEO）誘導体、
- ポリプロピレンオキシド（PPO）誘導体、
- ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）、
- エチル（ヒドロキシエチル）セルロース、
- ポリ（N-ビニルカプロラクタム）及び、
- ポリ（メチルビニルエーテル）。

【0038】

本発明のこれら及び他の利点は実施例及び図面を参照して、以下にさらに詳細に例示される。

以下の例1～3は本発明によるLCSTポリマーでのコーティング手順を説明し、種々の顔料上でのその効果を例示する。

【0039】

例1

LCSTポリマーとして4000g/モルの分子量を有しかつ8℃のLCSTを有するPEO-PPO-PEOブロックコポリマー（Aldrichにより販売）を約5℃で蒸留水中に溶解し、約10wt%の濃度の溶液を提供する。この溶液を約1℃に保持する。

【0040】

並行して、二酸化チタン顔料（Kronos 2310, Kronos Internationalにより販売）の1体積%濃度の分散体を製造し、このことは、400gのガラスビーズ（直径3mm）とともに6.8gの顔料及び168gの蒸留水を計量してポリプロピレンの広口フラスコに導入し、この混合物を約30分間スキャンデックスシャーカー中で分散させることにより行う。分散体（水中の顔料）をガラスビーズから篩

い分けし、マグネティックスターラーで攪拌を継続する。顔料分散体を約1℃に保持する。

【0041】

顔料の計量された重量を基準として混合物中のポリマー含有量が5wt%となるまで、温度制御されたポリマー溶液を、冷却された顔料分散体に、連続した攪拌下に添加する。

【0042】

温度をさらに2時間、1℃に維持し、その後、分散体を室温(23℃)に加熱し、この温度に15分間維持する。

【0043】

この手順、すなわち、混合物を1℃に冷却し(2時間にわたって)、そして室温に加熱する(15分間)手順を4回繰り返す。このように被覆された顔料を1℃でろ過し、室温で蒸留水により濯ぎ、その後、室温で空気乾燥する。

【0044】

E S A (電気動力学音波振幅(electrokinetic sonic amplitude)) 測定の実施

E S A法は粒子表面の特性化のための比較的新しい手順である(R.W.O'Brien, D.W. Camron, W.N. Rowlands, J. Colloid Interface Sci. 173 (1985), 406)。

【0045】

高周波数の交流電場を粒子の分散体に課すときに、粒子は外部電場のラインにそって移動する。水性媒体と粒子との間に密度の差があるので、水性媒体の相の境界で音波が発生し、その音波は、しかしながら、電場の励起波に対して位相シフトを示す。この位相シフトと音波振幅(E S A)とは粒子の易動度 μ の直接的な関数であり、その動的易動度は、電気動力学ポテンシャル及び粒径などの励起周波数及び粒子特性によって支配される。ここで、吸着されたポリマー層を示す粒子の動的易動度 μ をポリマーコーティングのない粒子の易動度 μ_0 で割ると、相対粒子易動度 μ/μ_0 が得られ、それは吸着されたポリマー層の厚さの定量的測定となる。

【0046】

E S A法を用いて二酸化チタン上のL C S Tポリマーについての擬吸着等温図を記録する。

【0047】

1体積%濃度の二酸化チタン顔料分散体を上記のとおりに製造する。分散体を攪拌しながら23℃に維持する。ここで、400gの分散体をE S A測定セル中に計量導入し、飽和硝酸カリウム(23℃)及び1MKOH溶液又は1M硝酸溶液(同様に23℃)を添加することにより、分散体をpH8.5及び500 μ S/cmのコンダクタンスに設定する。その後、ポリマーコーティングを有しない二酸化チタン粒子の動的易動度を0.5MHzの励起周波数で測定する。L C S T温度未満でのL C S Tポリマーの添加のために、分散体を温度制御された容器に入れ、そして攪拌しながら2℃に冷却する。100 μ lのL C S Tポリマー溶液(10wt%濃度)を添加し、そして5分後に、混合物を23℃に加熱する。懸濁液をE S A測定セルに戻し、そして動的易動度を0.5MHzで再測定する。

得られた相対易動度 μ/μ_0 を、その後、添加したポリマーの量に対してプロットする(図1、曲線1)。

【0048】

例2

例1に記載したのと同様に、Fe₂O₃顔料(Bayferrox 120FS、Bayer AGにより販売)を同一の割合の同一のL C S Tポリマーを用いて同一の条件下に被覆する。

【0049】

被覆された顔料粒子の低減された動的易動度 μ/μ_0 は例1に記載されたのと同様に決定した。データを図1(曲線2)にグラフとして描く。

【0050】

例3

例1に記載されたのと同様に、銅(II)フタロシアニンブルー顔料粒子(Heiogen Blue, BASF AGにより販売)を粒子を被覆するために同一の割合を用いて同一のL C S Tポリマーで被覆する。

【0051】

被覆された顔料粒子の低減された動的易動度 μ/μ_0 を、例1に記載されたのと同様に決定した。データを図1（曲線3）にグラフとして描く。

【0052】

例1～3及びESA読み値から、LCSTポリマーとして使用したPEO-PPG-PEOコポリマーは無機顔料及び有機顔料の両方と明らかな相互作用を起こしていることが明らかにわかる（図1）。顔料粒子との良好な相互作用のためには、温度限界（LCST）に維持することが明らかに重要である。

【0053】

例4

このケースでは、銅（II）フタロシアニンブルー顔料粒子（Heliogen Blue, BASF AGにより販売）を例1に記載された手順と同様の手順によって、PEO-PPG-PEOブロックコポリマー $M=4,000\text{ g/mol}$ ；LCST約 8°C （Pluronic, BASF AGにより販売）を用いて被覆した。

【0054】

ここで使用された銅（II）フタロシアニンブルーなどの有機顔料は、その比較的疎水性の表面のために、通常、アクリル酸をベースとするバインダー分子などの高い極性の物質と弱い相互作用しか示さない。

【0055】

さらに、もし、今回の場合のように、顔料及び結合剤が同様の極性で帯電されているならば、静電気反発効果が生じ、それは同様の極性の電荷の増加にともなって増加する。

【0056】

この場合は図2の上側の曲線により表わされている。これは、今回使用されたアクリレート結合剤が、負に帯電したいわゆるポリ電解質として、銅（II）フタロシアニンブルー顔料の同様に強く負に帯電した顔料粒子と相互作用を示さず、そして 23°C でのESA法により決定される低減された動的易動度 μ/μ_0 が一定のままであることを示している。

【0057】

1体積%濃度の顔料分散体を例1に記載されたのと同様に製造する。これを23℃に維持し、KOH及びKNO₃溶液を用いて2.500μS/cmのコンダクタンス及びpH8.5に調節する。

【0058】

結合剤と未変性表面との相互作用を決定するために、20wt%濃度の水性アクリレートバインダー溶液 (Viacryl SC 323w/70SSB, 以前の名称: Resydro1 WY3 23, Vianova Resins, Hoechst, Germany, 同様にpH8.5に調節) を滴定し、添加した結合剤の量の関数として相対易動度を決定する (図2の上側の曲線)。LCSTポリマー変性顔料の表面と結合剤との相互作用を決定するために、1体積%濃度の顔料懸濁液を2℃に冷却し、顔料の重量を基準に5wt%のLCSTポリマー溶液 (10wt%濃度の水中のポリマー溶液) を添加し、2℃に30分間維持した後に、全体を23℃に加熱する。20wt%濃度の水性アクリレートバインダー溶液 (同様にpH8.5に調節) を滴定し、添加した結合剤の量の関数として相対易動度を決定する (図2の下側の曲線)。

【0059】

しかしながら、顔料粒子がアクリレート結合剤と接触する前に、本発明によりLCSTポリマー (ここで、上記のPEO-PPO-PEOポリマー) で表面変性されるならば、実質的に強い相互作用があることが判り (図2の下側の曲線)、このため、アクリルラッカーなどの結合剤を含有する媒体と、分散された顔料粒子との相容性が有意に改良される。

【0060】

例5

この例は、TiO₂顔料粒子上のLCSTポリマーコーティングの安定化作用を例示するように機能する。

【0061】

TiO₂粒子を例1に記載されたのと同様にPEO-PPO-PEOブロックコポリマーM=4000g/モル; LCST=約8℃を用いて、同一の割合及び温度条件で被覆した。

【0062】

図3はワニス又はペイントのTiO₂顔料入り層の黒色低下ペーストの濃度値(DIN 53, 235, (1977)、Tests on Standard Color Depth Samples, Standard Color Depths, and Color Depth Standards)を示し、比較のために、工業上一般に実施されているものとして、無機後処理(技術情報: Titandioxidpigmente in Industrielacken, Kronos International, Leverkusen)及び有機後処理(技術情報: Titandioxidpigmente in Industrielacken, Kronos International, Leverkusen)を行ったTiO₂顔料粒子を用いた。濃度値は無機後処理を行ったものを100%とした。

【0063】

比較において、従来の有機二次処理法は明らかに低い相対濃度値を達成した。

【0064】

LCSTポリマーで本発明により処理した二酸化チタン顔料(例4のように)は、明らかに高い濃度値Yを示す。これは、二酸化チタンの分散状態がより良好であること、又は、換言すれば、凝集の程度が低減されていることの証拠である。

【0065】

例6

例5と同様に、本例で見られる色濃度読み値は、本発明によりLCSTポリマーで被覆した(例4に記載されるのと同様に)後に、顔料粒子(ここでは銅(II)フタロシアニンブルー及び酸化鉄Bayferrox 120FS)の分散状態が改良されていることを示す。酸化鉄顔料の場合には特に劇的な改良が見られる(図4参照)。この場合、相対色濃度の測定は顔料の白色低減ペーストで行った(EN ISO 8781-1, (1995)、Verfahren zur Beurteilung des Dispergierverhaltens, Part 1: Bestimmung der Farbstarkeentwicklung of Buntpigmenten: DIN EN ISO 787-24, (1995), Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente and Fullstoffe, Part 24: Bestimmung der relativen Farbstärke von Buntpigmenten und der relativen Steuervermögens von Weisspigmenten-Photometrische Verfahren)。

【0066】

例7

二酸化珪素表面を有しそして $1 \times 1 \text{ cm}$ の寸法の半導体ウェハを 3 mL の蒸留水中に浸漬する。それを 2°C に冷却し、そして 0.2 mL の $10 \text{ wt}\%$ 濃度のLCSTポリマー溶液（例えば、PEO-PPO-PEOブロックコポリマー、モル分子量約 4000 、LCST約 8°C ）を添加する。 2°C で2時間の後、1時間以内に 23°C に加熱する。その後、 2°C に再冷却するが、10分間のみであり、その後、1時間以内に 23°C に加熱する。冷却及び加熱のこのサイクルを全部で3回行う。最後のサイクルの後に、ウェハを液体コーティング媒体中に 23°C でさらに24時間入れておき、その後、蒸留水で濯ぐ。

【0067】

例8（顔料ペーストの製造）

44 g のカーボンブラック、 300 mL の蒸留水及び 250 mL のジルコニアビーズをサーモスタットで制御された分散容器に入れ、そこで、 2°C を維持し、高速スターラーで 4000 rpm で撹拌することにより分散させる。15分後に、 60 mL の $10 \text{ wt}\%$ 濃度のLCSTポリマー溶液（PEO-PPO-PEOブロックコポリマー、分子量約 4000 g/mol 、LCST約 8°C ）及び 100 mL の蒸留水を添加し、スターラーの速度を 2000 rpm に低減する。 2°C での1時間の分散の後に、分散体を 23°C に加熱し、室温で15分間分散させ、再び 2°C に冷却する。 2°C で15分の分散の後に、さらに 60 mL の $10 \text{ wt}\%$ 濃度のLCSTポリマー溶液を添加し、混合物を 23°C に加熱し、再び 23°C で15分間分散させる。ビーズを篩い分け除去し、水を 45°C での真空下での蒸留により除去し、ペーストの固形分を約 $20 \text{ wt}\%$ とする。このように製造された顔料ペーストは凝集に対して良好な安定性を示し、種々のバインダー系と良好な相容性を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】

種々の顔料上でのLCSTポリマーの擬吸着等温図を示す。

【図2】

本発明のLCSTコーティングによる、アクリレート結合剤中での銅フタロシ

アニンブルー顔料の相容性の改良を示す。

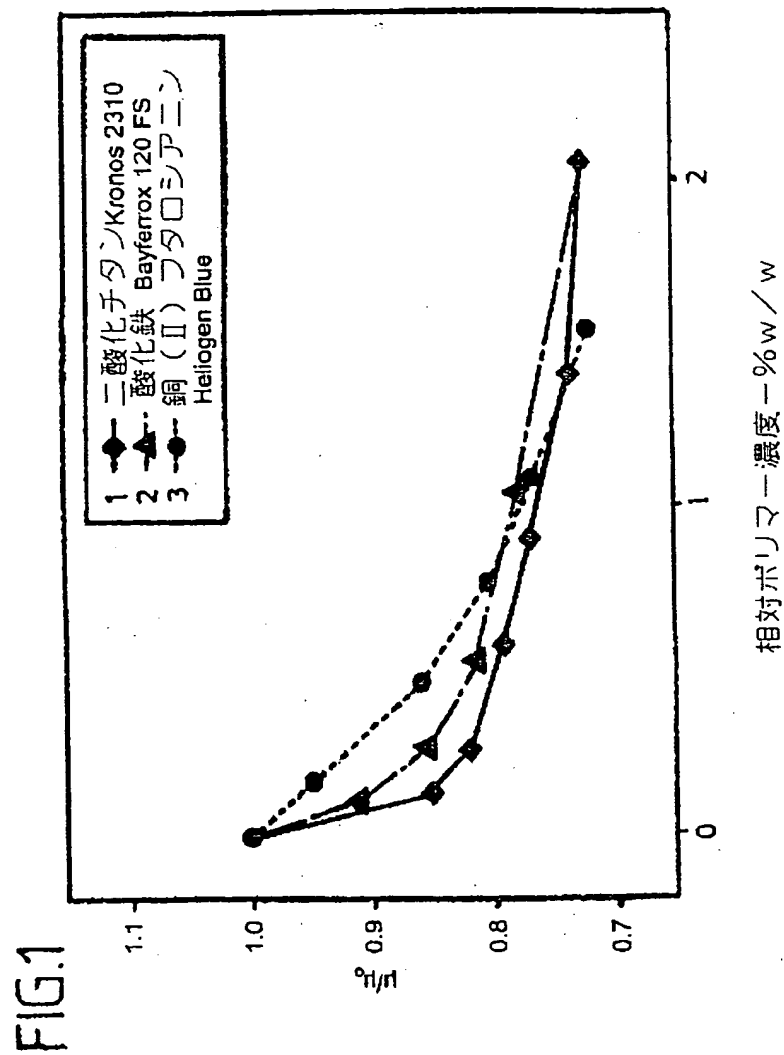
【図3】

本発明による顔料上でのLCSTポリマーの安定化作用を示す。

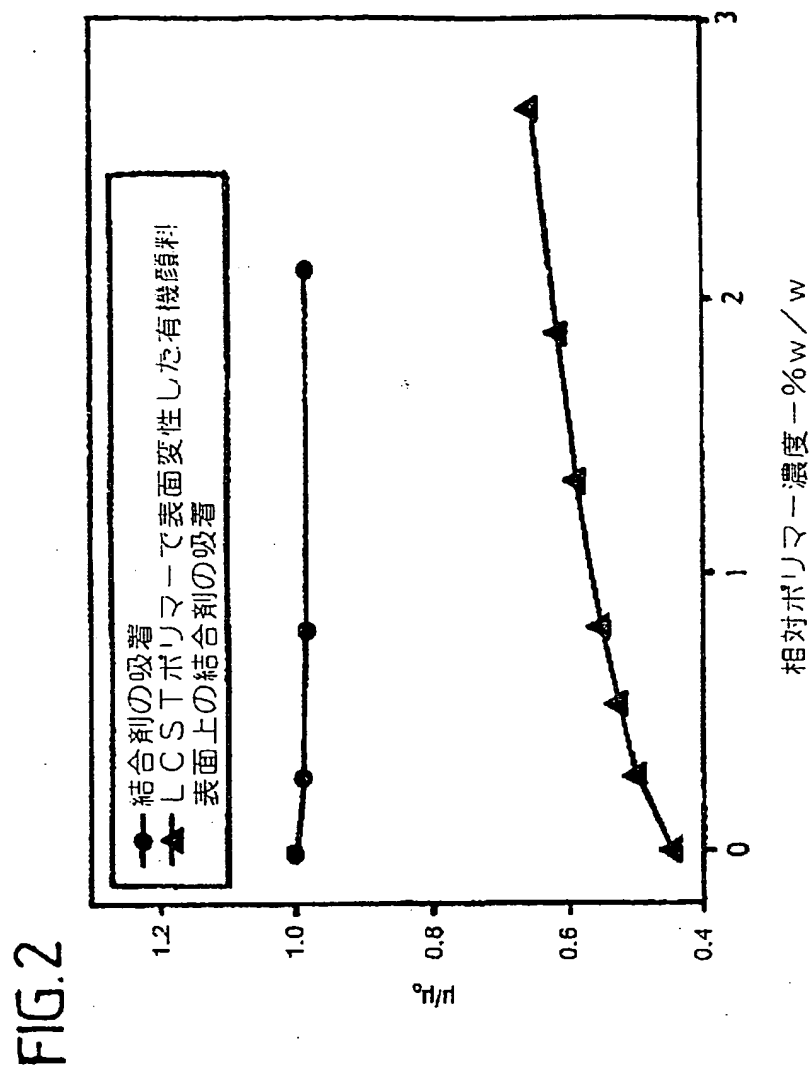
【図4】

本発明による顔料の着色濃度に対するLCSTポリマーの効果を示す。

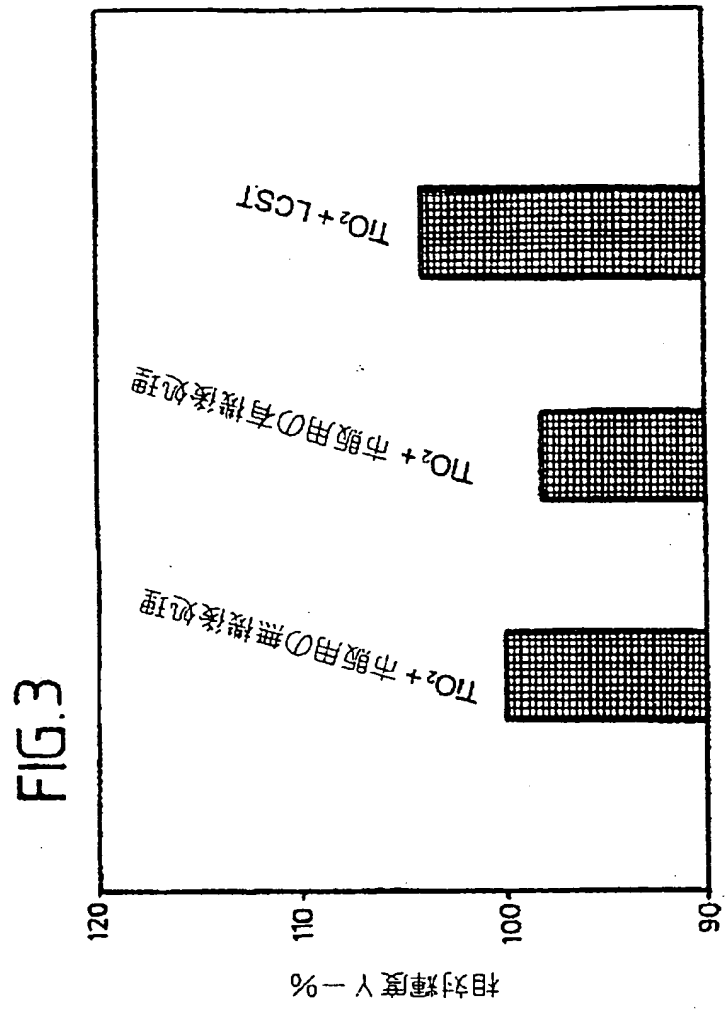
【図1】



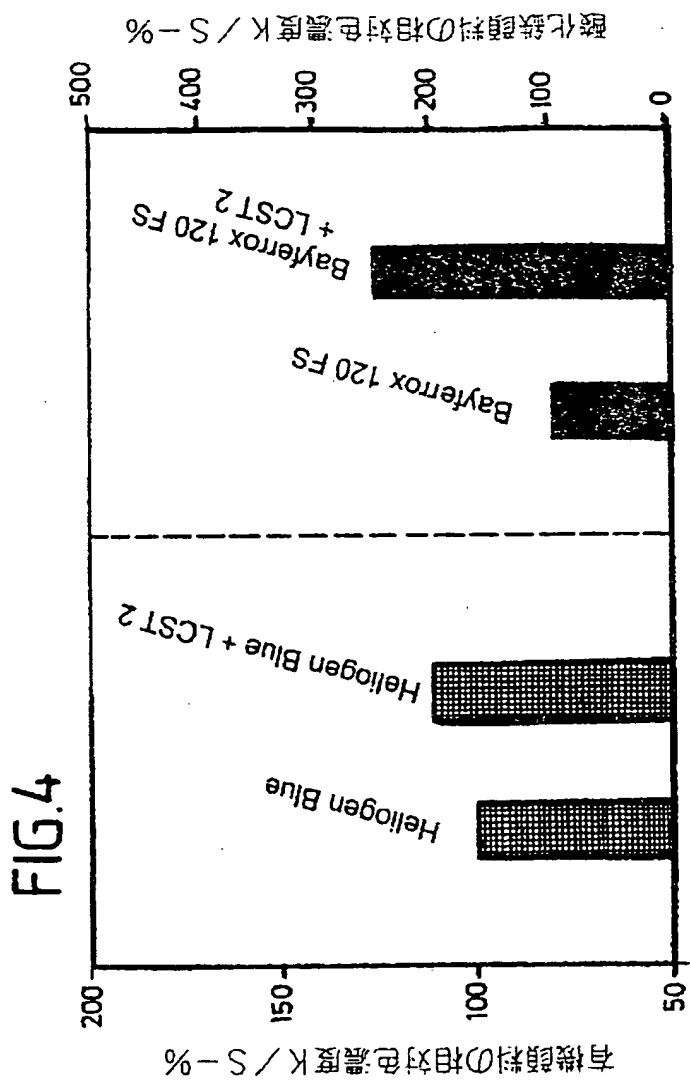
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成15年1月22日(2003.1.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の工程、

- a) LCSTを下回る温度でLCSTポリマーを溶剤中に溶解させること、
 - b) 工程a) で得られた溶液を被覆しようとする粒子と混合すること、
 - c) 工程b) で得られた混合物の温度を、前記LCSTポリマーが前記粒子の表面に付着する温度以上の温度に上げることを、及び、
 - d) 付着したLCSTポリマーをそれ自体として固定化させること、
- を特徴とする、LCSTポリマーで粒子を被覆するための方法。

【請求項2】 前記粒子はLCSTポリマーによって実質的に完全に包囲される、請求項1記載の方法。

【請求項3】 LCSTポリマーのコーティング又はシースの層厚は20nm以上であり、好ましくは25nm以上である、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 LCSTポリマーは前記粒子の表面上に実質的に非可逆的な吸着を可能にする官能基を有する、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 前記官能基は酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、ホスフェート基、メルカプタン基、ケイ素化合物又は疎水性基を含む群から選ばれる、請求項4記載の方法。

【請求項6】 LCSTポリマーは粒子基材にイオン結合又は化学結合を形成することができる官能基を有する、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 LCSTポリマーは、LCSTポリマーの前記粒子への付着後に、LCSTポリマーを架橋反応で架橋することができる官能基を有する、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 前記官能基はカルボキシル誘導体、クロロホルメート基、アミノ基、イソシアネート基、オキシラン基及び／又はラジカル架橋可能な基を含む群より選ばれる、請求項6又は7記載の方法。

【請求項9】 前記官能基は溶液のpHを変更することにより架橋反応が開始されうるように選択される、請求項7記載の方法。

【請求項10】 LCSTポリマーは、そのLCSTが操作温度を下回り、好ましくは室温よりも少なくとも10℃低く、より好ましくは室温よりも少なくとも15℃低いように選択される、請求項1～9のいずれか1項記載の方法。

【請求項11】 使用される粒子は顔料粒子、充填材粒子、平均粒径が100nm未満のナノ粒子、又は、マイクロファイバーを含む繊維である、請求項1～10のいずれか1項記載の方法。

【請求項12】 前記繊維はガラス繊維、カーボンファイバー、テキスタイル繊維、金属繊維又はポリマー繊維を含む群から選ばれる、請求項11記載の方法。

【請求項13】 前記粒子は顆粒、薄板状、針状又は不規則形状である、請求項1～12のいずれか1項記載の方法。

【請求項14】 請求項1～13のいずれか1項記載の方法によりLCSTポリマーで粒子を被覆する、液体媒体中の粒子の分散体を安定化させるための方法。

【請求項15】 以下の工程、

- a) LCSTを下回る温度でLCSTポリマーを溶剤中に溶解させること、
 - b) 工程a) で得られた溶液を被覆しようとする非粒子基材の表面と接触させること、
 - c) 基材の表面にLCSTポリマーの付着が起こる温度以上に温度を上げること、及び、
 - d) 付着したLCSTポリマーをそれ自体として固定化すること、
- を特徴とする、LCSTポリマーで非粒子基材の表面を被覆するための方法。

【請求項16】 LCSTポリマーは非粒子基材の表面に実質的に非可逆的な吸着を可能にする官能基を有する、請求項15記載の方法。

【請求項17】 酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、ホスフェート基、メルカプタン基、ケイ素化合物又は疎水性基を含む群から選ばれる、請求項16記載の方法。

【請求項18】 LCSTポリマーは非粒子基材の表面にイオン結合又は化学結合を形成することができる官能基を有する、請求項15記載の方法。

【請求項19】 LCSTポリマーは、LCSTポリマーの基材表面への付着に次いで、架橋反応でLCSTポリマーを架橋させることができる官能基を有する、請求項15記載の方法。

【請求項20】 前記官能基はカルボキシル誘導体、クロロホルメート基、アミノ基、イソシアネート基、オキシラン基及び／又はラジカル架橋可能な基を含む群から選ばれる、請求項18又は19記載の方法。

【請求項21】 前記官能基は溶液のpHを変更することにより架橋反応が開始されうるように選択される、請求項19記載の方法。

【請求項22】 LCSTポリマーはそのLCST温度が前記表面処理された非粒子基材の操作温度よりも低いように選択される、請求項15記載の方法。

【請求項23】 前記非粒子基材は紙、レザー、テキスタイル、ガラス片、石、セラミック、金属又はプラスチック材料を含む群より選ばれる、請求項15記載の方法。

【請求項24】 使用される基材は半導体ウェハである、請求項15記載の方法。

【請求項25】 請求項15～22のいずれか1項記載のとりのLCSTポリマーの付着のための工程を特徴とする、半導体ウェハの表面上にマスクを形成させるための方法。

【請求項26】 付着しそして固定化されたLCSTポリマーをベースとするコーティングを有する粒子、特に、顔料粒子。

【請求項27】 付着しそして固定化されたLCSTポリマーを含むコーティングを有する、非粒子基材。

【請求項28】 請求項26記載の1種以上の顔料及び液体ビヒクルを含む、バインダーを含有しない顔料ペースト。

【請求項29】 前記液体ビヒクルは水及び／又は有機溶剤を含む、請求項
28記載の顔料ペースト。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/01670
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09C3/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 45202 A (SAUZEDOE FLORENCE ;BIO MERIEUX (FR); ELAISSARI ABDELHAMID (FR); MA) 4 December 1997 (1997-12-04) the whole document	1,16 2-15, 17-32
A		
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 188 (C-295), 3 August 1985 (1985-08-03) & JP 60 058237 A (MITSUBISHI KASEI KOGYO KK), 4 April 1985 (1985-04-04) abstract	1-32
X	WO 92 20441 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 26 November 1992 (1992-11-26) the whole document	1-32
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another document or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the state of the art underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 June 2001		Date of mailing of the international search report 25/06/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6818 Patentstrasse 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3018		Authorized officer Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/EP 01/01670

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 629 649 A (SOFITECH NV) 21 December 1994 (1994-12-21) the whole document	1-32
A	EP 0 718 327 A (ROEHM GMBH) 26 June 1996 (1996-06-26) the whole document	1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

Int. nat. Application No.
 PCT/EP 01/01670

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9745202 A	04-12-1997	FR 2749082 A	28-11-1997
		EP 0840648 A	13-05-1998
		US 6133047 A	17-10-2000
JP 60058237 A	04-04-1985	JP 1798251 C	12-11-1993
		JP 5007063 B	28-01-1993
WO 9220441 A	26-11-1992	AU 1794892 A	30-12-1992
		CA 2102128 A	15-11-1992
		EP 0586447 A	16-03-1994
		MX 9202248 A	01-11-1992
		ZA 9203509 A	17-05-1993
EP 0529649 A	21-12-1994	FR 2706471 A	23-12-1994
		NO 942257 A	19-12-1994
EP 0718327 A	26-06-1996	DE 4445498 A	27-06-1996
		AT 194009 T	15-07-2000
		DE 59508489 D	27-07-2000
		DK 718327 T	16-10-2000
		ES 2147815 T	01-10-2000
		JP 8231809 A	10-09-1996
		US 5652316 A	29-07-1997

フロントページの続き

(31)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 アイゼンバッハ, クラウス デー,
ドイツ連邦共和国, 71069 ジンデルフィ
ンゲン, ベルディシュトラッセ 12

Fターム(参考) 4J037 AA01 AA02 AA04 AA09 AA11
AA15 AA17 AA22 AA27 AA29
AA30 CA08 CC01 CC11 CC15
CC16 CC25 CC29 DD05 DD10
DD11 DD17 DD23 EE03 EE25
EE28 EE43 EE46 EE47 FF11
FF15 FF23

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.